

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-232779

(43)Date of publication of application : 21.08.1992

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/00

G11B 7/24

(21)Application number : 02-415581

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1990

(72)Inventor : IWASAKI HIROKO

IDE YUKIO

HARIGAI MASATO

KAGEYAMA YOSHIYUKI

(54) INFORMATION RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an information recording medium in which C/N and erasion ratio is improved, recording and erasion sensitivity is improved, repeating performance of recording and erasion is improved, and the life span is prolonged.

CONSTITUTION: In an information recording medium in which transition between two states takes place utilizing the energy of electromagnetic wave, recording layer thereof is composed of a material shown by the following formula. $Ag_6In_8Te_{17}Sb_{18}$, where $6 \leq 13$, $8 \leq 17$, $18 \leq 28$, $45 \leq 66$, $\alpha + \beta + \gamma = 100$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-232779

(43) 公開日 平成4年(1992)8月21日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/00	F	9195-5D		
7/24	A	7215-5D		
		8305-2H	B 4 1 M 5/26	X

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平2-415581	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成2年(1990)12月28日	(72) 発明者	岩崎 博子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	井手 由紀雄 同所
		(72) 発明者	針谷 真人 同所
		(72) 発明者	影山 喜之 同所
		(74) 代理人	弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 情報記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 以下のような改良をした情報記録媒体。

- (1) C/N、消去比の向上、
- (2) 記録、消去感度の向上、
- (3) 記録-消去の繰返し性能の向上、
- (4) 長寿命化、

【構成】 電磁波のエネルギーを利用して記録材料の2状態間を転移させることにより情報を記録する情報記録媒体において、記録層が下記の式で表される材料からなる情報記録媒体。

$\text{Ag}, \text{In}, \text{Te}, \text{Sb},$

$$6 \leq \alpha \leq 13$$

$$8 \leq \beta \leq 17$$

$$18 \leq \gamma \leq 28$$

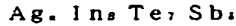
$$45 \leq \delta \leq 66$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$$

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電磁波のエネルギーを利用して記録材料の2状態間を転移させることにより、情報を記録する情報記録媒体において、記録層が次の組成式、



ただし、

$$6 \leq \alpha \leq 13$$

$$8 \leq \beta \leq 17$$

$$18 \leq \gamma \leq 28$$

$$45 \leq \delta \leq 66$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$$

により表わされる材料からなることを特徴とする情報記録媒体。

【請求項2】 記録材の未記録状態において、記録層中に結晶質の相と非結晶質の相を含み、そのうち結晶質の相の記録層の全体に占める割合が50mol%以下であることを特徴とする前記請求項1記載の情報記録媒体。

【請求項3】 結晶質の相が主としてAgSbTe₂であることを特徴とする前記請求項2記載の情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光情報記録媒体、特に相変化型情報記録媒体であって、光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、かつ書き換えが可能である光情報記録媒体に関するものであり、光メモリー関連機器に応用される。

【0002】

【従来の技術】 電磁波、特にレーザービームの照射による情報の記録、再生及び消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非結晶相間あるいは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化型記録媒体がよく知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから最近その研究開発が活発になっている。その代表的な材料例として、USP 3,530,441に開示されているようにGe-Te、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-Se、In-Te、Se-Te、Se-Asなどのいわゆるカルコゲン系合金材料があげられる。又、安定性、高速結晶化などの向上を目的にGe-Te系にAu（特開昭61-219692）、Sn及びAu（特開昭61-270190）、Pd（特開昭62-19490）等を添加した材料の提案や、記録/消去の繰返し性能向上を目的にGe-Te-Se-Sbの組成比を特定した材料（特開昭62-73438）の提案などもなされている。しかしながら、そのいずれもが相変化型書き換え可能光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足しうるものとはいえない。特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消しのこりによる消去比低下の防止、並びに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

【0003】 結晶-非結晶相間転移や結晶-結晶間相

2

転移を利用した相変化形の記録方式においては、入射電磁波のエネルギーを記録膜内部で熱エネルギーに変換して記録材料の記録部と非記録部との間の転移を行う。記録、消去に必要な時間をできるだけ短くするため、例えば、記録部には準安定相である非晶質相、非記録部には安定相である結晶相を用いるのが一般的である。準安定相である非晶質相形成には、分子間の結合を切るため材料の温度を融点（T_m）以上まで上昇させなければならない。また、非秩序状態を凍結するための急冷条件が必要である。また安定相である結晶相形成には分子間の結合を促すため材料の温度を結晶化転移点（T_c）以上まで上昇させなければならない。また、結晶相形成のための急冷条件が必要である。このような原理的な理由から、相変化型の記録材料には熱履歴による媒体特性や寿命の劣化が避けられないとされている。記録感度、消去感度、寿命といった特性は非晶質相と結晶相との間の転移エネルギー壁の大きさ、すなわち融点（T_m）と結晶化転移点（T_c）に大きく影響される。これらのエネルギー壁が小さいと記録感度、消去感度は良好だが、記録部の寿命が短く、逆に大きいと記録感度、消去感度は劣るが寿命は長くなる。従って、これらの条件が最も良好となるよう、一般には融点はおおよそ600℃、結晶化転移点はおおよそ200℃程度の記録材料が用いられている場合が多い。感度の向上をはかるため、熱吸収率の大きな材料を記録膜中に添加したり記録媒体に熱吸収層などを設けている場合もある。しかしながら、記録材料の温度を融点付近まで上昇させることは熱履歴による記録消去特性の劣化の原因となる。さらに半導体レーザーの発振出力を考慮すると、高記録パワーを必要とする記録媒体は記録装置のコスト高につながる。また、光記録媒体には高速高密度記録が期待されているが、これらの条件下での記録、消去は更に高パワーを必要とし、記録・消去感度、C/N比、消去率の低下の原因となる。

【0004】 特開昭63-251290では結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単相からなる記録層を具備した光記録媒体が提案されている。ここで実質的に三元以上の多元化合物単相とは三元以上の化学量論組成をもった化合物（例えばIn₂SbTe₂）を記録層中に90原子%以上含むものとし、このような記録層を用いることにより、高速記録、高速消去が可能になるとしている。しかし記録、消去に要するレーザーパワーはいまだ十分に低減されてはいない。また、消去比が低い、繰返し特性、長期の信頼性が十分でないこと等の欠点を有している。これらの事情から安定な高感度の記録、消去に適する記録材料の開発が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術に比較して下記の点を改良した情報記録媒体を提供するものである。

(1) C/N、消去比の向上

- (2) 記録、消去感度の向上
 (3) 記録-消去の繰返し性能の向上
 (4) 長寿命化

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、以上のような事情に対するものであり、低パワーで安定な記録-消去の繰返し可能な情報記録媒体を提供するものである。そこで本発明者等は改善に鋭意研究を重ねた結果、前述目的に合致する記録材料を見出した。即ち、本発明の情報記録媒体の記録層は次の組成式、



ただし、

$$6 \leq a \leq 13$$

$$8 \leq b \leq 17$$

$$18 \leq c \leq 28$$

$$45 \leq d \leq 66$$

$$a + b + c + d = 100$$

により表わされる材料からなる。さらに、記録材の未記録状態において、記録層中に結晶質の相と非結晶質の相を含み、そのうち結晶質の相の記録層全体に占める割合が50mol%以下である。このような記録材料を用いることによりC/N、消去比は高く、低パワーでの記録、消去が可能となる。従って記録材料にかかる熱履歴によるストレスを最小限に抑え、繰返し特性、寿命を大幅に改善できる。このような良好な特性を示す記録層の形成過程、及び記録消去のメカニズムを明らかにするため、記録媒体のX線回折、電子線回折の測定、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った結果、以下のような結果が得られた。as depo. 状態ではX線回折、電子線回折ともにアモルファス状態であることを示すハローパターンが観察される。また、TEM では非常に均一なアモルファス相が観察できる。

【0007】レーザーアニールによる結晶化後、すなわち未記録部のX線回折には、アモルファス状態の物質の存在を示すハローパターンとAgSbTe₂からの結晶性ピークが観察される。電子線回折パターンには、やはりアモルファス状態の物質の存在を示すリング及びハローパターンと、結晶AgSbTe₂からのスポット回折像が観測される。このことから、未記録部では結晶AgSbTe₂とアモルファス相あるいはそれに近い状態の物質とが両方存在している状態であることがわかる。つまり、結晶化の過程において相分離または分相がおこり、AgSbTe₂が微結晶として分散されたことがうかがえる。エレクトロニク・セラミックスNo. 5, (1986) によって示されているように、このような過程を通じて形成された分散相は粒径が数nm〜数十nmと小さい。粒径がこのオーダーになると、サイズ効果により融点は大きく降下する。(図2) AgSbTe₂の場合、粒径が300Åになると融点はバルク時の値の約570℃から約460℃にまで降下することが予想される。(表面エネルギーを1000erg/cm²とした場合)。ま

た、界面は結晶粒界であることが特徴であり、このことが粒径を常に小さく保ち得る要因となっている。実際にX線回折の線幅からシェラーの式を用いてAgSbTe₂結晶子の平均粒径を求めたところ、AgSbTe₂は約120Åの微結晶状態であることがわかった。

【0008】また、TEMで観察されたグレインの大きさは約50Å〜約300Åにわたって分布している。X線回折ではこれらの統計的な平均値が観測されていると考えられる。以下本発明を添付図面に基づき説明する。図1は本発明の構成例を示すものである。基板(1)上に耐熱性保護層(2)、記録層(3)、耐熱性保護層(4)、反射層(5)が設けられている。必要に応じて、反射放熱層(5)上に環境保護層を設けてもよい。耐熱性保護層は必ずしも記録層の両側に設ける必要はなく、耐熱性保護層(2)のみ、あるいは耐熱性保護層(4)のみの構造でもよい。基板がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には耐熱性保護層(2)を設けることが望ましい。

【0009】本発明で用いられる基板は通常ガラス、セラミクス、あるいは樹脂であり、樹脂基板が成形性、コスト等の点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂等があげられるが、加工性、光学特性等の点でポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。又、基板の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であってもよい。

【0010】耐熱性保護層の材料としては、SiO₂、SiO₂・ZnO、SnO₂、Al₂O₃、TiO₂、In₂O₃、MgO、ZrO₂等の金属酸化物、Si₃N₄、AlN、TiN、BN、ZrNなどの窒化物、ZnS、In₂S₃、Ta₂S₅等の硫化物、SiC、TaC、B₄C、WC、TiC、ZrCなどの炭化物やダイヤモンド状カーボンあるいはそれらの混合物があげられる。これらの材料は単体で保護層とすることもできるが、お互いの混合物としてもよい。又、必要に応じて不純物を含んでもよい。但し、耐熱性保護層の融点は記録層の融点よりも高いことが必要である。このような耐熱性保護層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。耐熱性保護層の膜厚としては200〜5000Å、好適には500〜3000Åとするのがよい。200Åより薄くなると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなり、逆に5000Åよりも厚くなると、感度の低下をきたしたり、界面剥離を生じやすくなる。又、必要に応じて保護層を多層化することもできる。本発明に用いられる記録層は各種気相成長法、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム

蒸着法等によって形成できる。気相成長法以外にゾルゲル法のような湿式プロセスも適用可能である。記録層の膜厚としては100~10000Å、好適には200~3000Åとするのがよい。

【0011】反射層としてはAl、Auなどの金属材料を用いることができるが、必ずしも必要ではない。このような反射放熱層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。記録、再生及び消去に用いる電磁波としてはレーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波等、数種のものが採用可能であるが、ドライブに取付ける際、小型でコンパクトな半導体レーザーが最適である。

【0012】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。ただし、この実施例は本発明をなんら制限するものではない。

【0013】実施例1

ディスク1としてピッチ1.6μm、深さ700Åの溝付き、厚さ1.2mm、直径86mmφのポリカーボネート基板上にrfスパッタリング法により耐熱保護層、記録層、耐熱保護層、反射層を順次積層し、評価用光ディスクを作製した。基板上に設ける記録材料としてAg₁₁In₁₁Tc₁₁Sb₁₁を用い、膜厚は1000Åとした。反射層はAlを用い、膜厚500Åとした。耐熱保護層はSi₃N₄を用い、膜厚は基板側2000Å、反射層側1000Åとした。光ディスクの評価は830nmの半導体レーザー光をNA=0.5のレンズを通して媒体面で1μmφのスポット径にしばり込み基板側から照射することにより行った。製膜後の記録膜は非晶質であったが、測定に際し最初に媒体面で10mWのDC光でディスク全面を十分に結晶化させ、それを初期(未記録)状態とした。ディスクの線速度は7m/secとした。記録の書き込み条件は、線速度7m/sec、周波数4MHzとし、オーバーライト時には4MHzと5MHzの信号でオーバーライトした。読み取り光パワー(P_r)は1mWとした。図3に単純記録消去モード時のC/N、及びDC光による消去後の消去比と、記録レーザーパワー(P_w)との関係を示す。図中、●は記録時のC/N値を示し、矢印の長さはDC光消去により消去されたC/N値を示す。従って、矢印の先のC/N値が消し残りのC/N値である。これからわかるように、本発明のディスクでは非常に高いC/Nが得られる。また、記録されたマークによるC/N値が100%消去できる完全消去が実現している。さらに、P_w=5mWから記録することができ、P_w=8mWでC/Nが飽和しはじめることから、高感度な記録材料であるということができた。最高C/Nとその時の記録パワー(P_w)、及びDC光による消去後の消去比を第1表中に示す。図4にオーバーライト時の記録消去特性を示す。図中、●はバイアスパワー(P_e)5mW時

のC/Nのピークパワー(P_w)依存性である。P_wが8mW以上でC/Nが飽和しはじめ、P_w≧9mWでC/N≧50dBの高C/Nが得られる。P_w=10mW時における消去比のP_e依存性を図中の○で示す。P_e≧4mWで消去比-40dB以上の高い値が得られた。特にP_e=5mWでは完全消去が達成されている。信頼性に関しては、繰返し性能と保存寿命について実験を行った。オーバーライトモードの繰返し試験を行ったところ、105回以上の繰返し後もC/N、消去ともに劣化は見られず、高性能を保持することを確認した。また、70℃、80℃、90℃における耐熱試験を行ったところ、1500時間後もC/N、消去比に変化は見られなかった。

【0014】実施例2

ディスク2として基板上に設ける記録材料にAg₁₁In₁₁Tc₁₁Sb₁₁を用いたものを作製した。ディスクの層構成などは、ディスク1と同様である。実施例1と同様の条件下での単純記録消去モード時の最高C/Nとその時の記録パワー(P_w)、及びDC光による消去後の消去比を表1中に示す。このディスクにおいてもC/N50dB以上で完全消去が実現している。

【0015】実施例3

ディスク3として基板上に設ける記録材料にAg₁₁In₁₁Tc₁₁Sb₁₁を用いたものを作製した。ディスクの層構成などは、ディスク1と同様である。実施例1と同様の条件下での単純記録消去モード時の最高C/Nとその時の記録パワー(P_w)、及びDC光による消去後の消去比を表1中に示す。このディスクにおいてもC/N50dB以上で完全消去が実現している。

【0016】比較例1

比較例として、AgSbTe₂単相を記録層として用いたディスクを作製した。ディスクの層構成などは実施例と同様である。実施例と同様の条件下での単純記録消去モード時のC/N、及びDC光による消去後の消去比と記録レーザーパワー(P_w)との関係を図5に示す。但し、初期化パワー、消去レーザーパワー(P_e)は9mWとした。図中、□は記録時のC/N値を示し、矢印の長さはDC光消去により消去されたC/N値を示す。これより、AgSbTe₂単相のみでは本発明のような完全消去は実現できず、C/Nも小さくなる。最高C/Nとその時の記録パワー(P_w)、及びDC光による消去後の消去比を表1中に示す。

【0017】比較例2

表1に種々の組成のAg-In-Tc-Sb系記録材料を用いたディスクの単純記録消去モード時の最高C/Nとその時の記録パワー(P_w)及びDC光による消去後の消去比を示す。測定条件は実施例と同様とする。本発明の組成範囲でC/N50dB以上、かつ完全消去という良好な特性を示している。また、記録パワーも12mW以下であり、非常に高感度な材料であることがわかる。本発明の組成範囲外ではC/N、消去比は小さくなり、記録パ

ワーは高くなる。

表1

ディスク	組成	C/N(dB)	消去比(dB)	Pw(mW)	評価
比較例2	Ag ₂ : In ₂ : Te ₄ : Sb ₁ : c	32	-5	15	×
比較例2	Ag ₁ : In ₂ : Te ₃ : Sb ₂ : 7	40	-10	16	△
比較例2	Ag ₁ : In ₁ : Te ₂ : Sb ₂ : 7	45	-25	16	△
実施例2	Ag ₁ : In ₁ : Te ₂ : Sb ₂ : 1	53	-53	12	○
実施例1	Ag ₁ : In ₁ : Te ₂ : Sb ₂ : 5	56	-56	11	○
実施例3	Ag ₁ : In ₁ : Te ₂ : Sb ₂ : 1	54	-54	10	○
比較例2	Ag ₇ : In ₇ : Te ₁ : Sb ₂ : 2	37	-37	13	△
比較例2	Ag ₄ : In ₅ : Te ₁ : Sb ₈ : 0	32	-15	14	△
比較例1	Ag ₂ : In ₂ : Te ₂ : Sb ₂ : 5	42	-23	10	×

【0018】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の記録材料においては、

- (1) C/N、消去比の向上
- (2) 記録、消去感度の向上
- (3) 記録-消去の繰返し性能の向上
- (4) 長寿命化

が達成できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の情報記録媒体の構成例を示す断面の模式図。

【図2】AgSbTe₂粒子の粒径と融点との関係を示すグラフ。

【図3】実施例1の記録媒体の単純記録消去モード時のC/N、およびDC光による消去後の消去比と、記録レーザーパワー（Pw）との関係を示すグラフ。

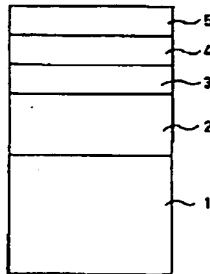
【図4】オーバーライト時の記録消去特性を示すグラフ。

【図5】比較例1の記録媒体の単純記録消去モード時のC/N、及びDC光による消去後の消去比と、記録レーザーパワー（Pw）との関係を示すグラフである。

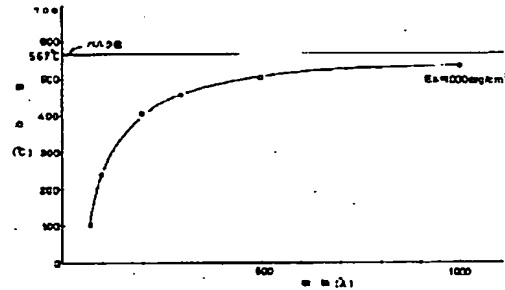
【符号の説明】

- 1…基板
- 2及び4…耐熱保護層
- 3…記録層
- 5…反射放熱層

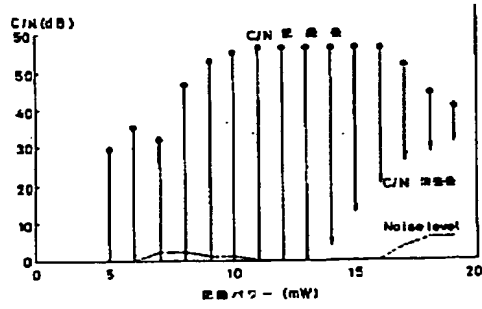
【図1】



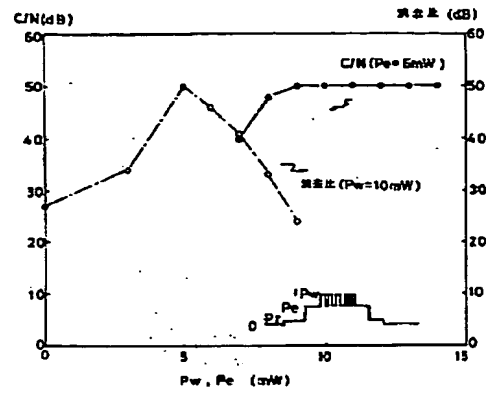
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

